

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—14466

⑪ Int. Cl.³
C 04 B 15/06

識別記号

庁内整理番号
6542—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑭ けい酸カルシウム成形体の製造法

⑮ 特 願 昭54—86894

⑯ 出 願 昭54(1979)7月11日

⑰ 発 明 者 浅海洋
鎌倉市岩瀬 1—17—30

⑱ 発 明 者 寺田功
横浜市鶴見区鶴見 1—5—21

⑲ 発 明 者 直井一幸

川崎市川崎区大島 3—15—4

⑳ 発 明 者 西山達男

横浜市金沢区釜利谷町3518

㉑ 出 願 人 日本アスベスト株式会社
東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 26 号

㉒ 代 理 人 弁理士 板井一瑠

明 細 書

1. 発明の名称

けい酸カルシウム成形体の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 水熱合成されたけい酸カルシウム結晶にスラリー状態で強いせん断力を加えて得られた沈降体積が 400 ml 以上の微細なけい酸カルシウム結晶を、石灰原料、けい酸原料、石棉以外の補強用繊維及び水と混合し、混合物を成形し、次いで成形物を蒸熱処理した後乾燥することを特徴とするけい酸カルシウム成形体の製造法。
- (2) 水熱合成されたけい酸カルシウム結晶がトバモライト、ソノトライト又はこれらの混晶である特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。
- (3) 補強用繊維が耐アルカリ性のガラス繊維もしくはガラス質繊維、パルプ、又はレーヨンである特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の製造法。
- (4) 原料の配合比が下記範囲にある特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項記載の製造法。

沈降体積が 400 ml 以上のけい酸カルシウム結晶 2.5～40 %
CaO/SiO₂モル比が 0.8～1.2 であるけい酸原料と石灰原料の混合物 30～96.5 %
補強用繊維 1～30 %
水 全原料固形分重量の 5～40 倍量
(但し % は全原料固形分に対する重量 %)

3. 発明の詳細な説明

本発明は石棉繊維を使用しないけい酸カルシウム成形体の製造方法に関するものである。

石棉繊維を補強繊維とするけい酸カルシウム成形体の製造法において、石棉繊維はその特有の表面電位、表面性状及び繊維形態によって、次のようなすぐれた作用効果を示す。

(1) 成形性を良くする。

石棉繊維はスラリー中への分散性にすぐれ、均一な原料スラリーが得られる。またけい酸カルシウムの原料粉体や充填材等として用いられる各種粉体粒子を繊維表面に吸着する吸着能にすぐれ、成形時の粉体の逸散や戸過面の目詰り

(1)

(2)

を防止し、結果的に尹水性を向上させる能力にすぐれる。

(II) 水熱反応を促進する。

生成形体のオートクレーブ中での蒸熱によるけい酸カルシウムの水和反応に対し、石棉繊維は触媒的にこれを促進する作用がある。従ってマトリックスとして生成するけい酸カルシウムは結晶性にすぐれ、成形体に十分な強度及び耐熱性を付与する。

(III) 補強効果がすぐれている。

石棉繊維の持つ耐アルカリ性、及び(I)に述べた分散性によって繊維の有効利用がなされる他、その特殊な繊維表面性状は成形体のマトリックスであるけい酸カルシウム結晶との親和力にすぐれ、十分な補強効果を与える。

このため、製品は均質で優れた強度を有し、しかも常に安定した性能を示す他、耐熱性、不燃性にも優れる。

しかしながら、石棉繊維は環境汚染の不安や資源の枯渇による価格の上昇などにより、その使用

(3)

を吸着する能力もほとんどないので粉体の逸散や尹過面の目詰りを生じやすく、成形性が低下しやすい。このため得られる成形体の均一性は損われやすい。

繊維表面への粉体の吸着を促進する目的で、高分子緩集剤(ポリアグリルアミド系、無機高分子アルミニウム塩 etc)や硫酸ベンズ等の沈降促進剤を使用する方法も知られているが、この方法における沈降促進剤の使用量は、一般の水処理に必要とされる添加量よりはるかに多量であり、コスト的にもその後の水熱反応のためにも、望ましいものではない。

また有機質繊維は、パルプ、レーヨン等天然セルロース系のもの及びごく一部の合成繊維を除いては、蒸熱に耐え得るものが少なく、選択の範囲が狭いばかりでなく、蒸熱に耐え補強効果を示し得るものでも吸着能は比較的小さく、成形性の大巾な向上は期待出来ない。

(II) 水熱反応が進行しにくい。

上に述べた如き繊維類は、いずれも石棉繊維、

(5)

が制限され始めた。

これに対処すべく石棉繊維以外の繊維、例えば各種ガラス繊維、有機質繊維、ロックウール、セラミックファイバーあるいはウォラストナイト、マイカ等繊維状もしくは鱗片状鉱物などを補強材としたいわゆるアスベストフリーけい酸カルシウム成形体の製造方法が多数提案されている。

しかしながら、これらの補強繊維類はいずれも石棉繊維とは明らかに異なった形態、表面性状を有し、従って前記石棉繊維が持つような好ましい性質をほとんど示さない。このため、石棉繊維以外の補強用繊維を用いてけい酸カルシウム成形体を製造しようとする場合は、石棉繊維を補強繊維とする場合に比較して次のような問題がある。

(I) 成形性が劣る。

ガラス繊維をはじめとする人造無機繊維類は、石棉繊維とは、その表面性状、形態ともに著しく異なり、スラリー水中での分散が極めて悪い。ため均一なスラリーが得られ難く、スラリーの均一な流れも望み難い。また他の粉体原料粒子

(4)

とは異なり水熱反応の促進作用は全く示さない。ので、成形体の蒸熱処理により生成するけい酸カルシウム結晶の成長度合にばらつきが生じやすく、強度の不足やばらつきを生じることが多い。従って蒸熱条件の選択範囲が狭く、一般に石棉配合の場合より高圧高圧の過酷な条件が必要となり、成形体の品質、コスト、補強繊維の有効利用の面などに大きな欠点を持つ。

(III) 補強効果が劣る。

アスベストフリーけい酸カルシウム成形体に使用される繊維類は、パルプ等有機繊維には耐火性の面から添加量が制限されるという問題が、繊維状鉱物にはアスペクト比の問題が、ガラス繊維には剛直性、脆さ、耐アルカリ性などの問題が、それぞれ潜在的に存る他、各繊維表面とマトリックスであるけい酸カルシウムとの親和力が石棉繊維に比べてはるかに劣るので、石棉繊維の場合より補強効果が劣る。従ってこれらを補うためにはマトリックスであるけい酸カルシウム自体の強度増加が不可欠となる。

(6)

従来これらの問題点を十分解決した上で石綿繊維を他の繊維により代替しえた例は見当らない。

本発明は、石綿繊維以外の繊維を補強繊維とするいわゆるアスベストフリーのけい酸カルシウム成形体の製造法の改良に係るもので、特にその成形性の改良及び強度の向上、均質化に主眼を置くものである。

すなわち本発明は、水熱合成されたけい酸カルシウム結晶にスラリー状態で強いせん断力を加えてこれを破砕して得られた沈降体積が400 ml以上の微細なけい酸カルシウム結晶（以下これを破砕けい酸カルシウム結晶という）を石灰原料、けい酸原料、石綿以外の補強用繊維及び水と混合し、混合物を成形し、次いで成形物をオートクレーブ中、加圧下に蒸熱処理した後乾燥することを特徴とする石綿繊維を使用しないけい酸カルシウム成形体の製造法の発明である。

このような本発明の製造法において最も特徴的な原料である破砕けい酸カルシウム結晶につきまず説明すると、このものは石灰原料とけい酸原料

(7)

500 ml 容量メスシリンダーに採取し、20℃で2時間静置したときの結晶含有層の体積を意味する。破砕前のけい酸カルシウム結晶は、かなり激しく攪拌しながら合成したけい酸カルシウムの場合でも、粗大な塊に凝集しており、その沈降体積は高々300 ml程度である。

本発明の製法においては、このような破砕けい酸カルシウム結晶を、該結晶を含む全原料固形分に対し、2.5～40%（重量%、以下同じ）使用する。2.5%未満では配合効果が十分でなく、また40%をこえるときは成形が困難になる傾向があり、いずれも好ましくない。

他の原料中、石灰原料とけい酸原料はなんら限定されるものではなく、通常けい酸カルシウム成形体の製造原料として使用されているものをすべて使用することができる。両原料はCaO/SiO₂モル比が0.8～1.2の範囲で、これらの合計量が全原料固形分当り30～96.5%となるようにすることが望ましい。

補強用に使用する石綿以外の繊維としては、ガ

(9)

スをCaO/SiO₂モル比0.8～1.2で多量の水と共に9～20 kg/cm²の蒸気圧下に熱処理して得られるけい酸カルシウム（主としてトバモライト又はゾノトライト、あるいはこれらの混晶からなるもの）にスラリー状態で強いせん断力を加えて得られるものである。上記のようにして水熱合成されたままのけい酸カルシウムは、例えば第1図又は第3図に示すように、微細な1次結晶粒子が多数凝集して粗大な結晶塊を形成している。この結晶塊に、スラリー状態で、製紙用パルパー、フェイブレーター等を用いて強いせん断力を加えると、上記結晶塊は破砕され、ほとんどが、それを構成している1次結晶粒子（ゾノトライトの場合、長さ2～5μ、径0.2～1μの針状結晶）となる（第2図及び第4図参照）。本発明において原料とするものは、上記結晶塊の破砕が十分進んだ結果、沈降体積が400 ml以上、好ましくは450 ml以上となったものである。但し沈降体積とは、けい酸カルシウム結晶の固形分濃度を1.0重量%に調整した水性懸濁液500 mlを内径50 mmの

(8)

ラス繊維、ロックウール、ガラス質繊維等の無機質繊維、及びパルプ、レーヨン、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維等の有機質繊維が適当である。有機質繊維は成形体の耐火性、耐熱性を著しく損わない範囲（通常全原料固形分当り5.0%以下）で使用することが望ましいが、無機質繊維は1～30%程度使用することができる。

成形体の製造に際しては以上の諸原料を、通常5～40倍量（重量比）の水と共に混合してスラリー化する。この際、成形性や補強用繊維の分散性の改良あるいは製品の密度調整などの目的で消泡剤、分散剤、充填剤等の適量を添加してもよい。またポリアクリルアミド系又は無機高分子アルミニウム塩等の高分子凝集剤や硫酸ベン土等を添加することにより繊維表面への粉体原料の吸着を促進してもよいが、本発明の方法においては通常これらは不要であり、使用するとしても、一般に使用される量の1/5程度でよい。

スラリー化した原料混合物は次いでプレス成形法、キャスト法、抄造成形法等、任意の成

(10)

形法により任意の形状に成形する。得られた成形物はオートクレーブ中に移し、4～12 kg/cm²の飽和水蒸気圧下、5～20時間の蒸熱処理を行なった後、100～200℃で乾燥する。これら成形以降の処理は石棉繊維を補強材とする従来のけい酸カルシウム成形体の製造法におけるそれと全く同様に行うことができるので詳細な説明は省略する。

破砕けい酸カルシウム結晶を配合する以上のような本発明の方法の利点は次のとおりである。

- ① 成形性がよい。すなわち、破砕けい酸カルシウム結晶を配合しない場合に比べスラリー状原料混合物を静置したときの水層の透明性が顕著に向上し、スラリー中で粉体原料の凝集が起こるのが認められ、その結果、成形時の尹水性が良く、粉体原料の逸散も少い。これは、けい酸カルシウム粗大結晶塊の破砕物の広く且つ新鮮な表面の活性が関与して起こるものと思われる。凝集剤はこれによりほとんど不要になるわけで、凝集剤の多量使用が水熱反応を阻害する傾向を有するだけに、その意義は大きい。

00

のと思われる。

(これらの効果が上述のように破砕けい酸カルシウム結晶特有の性質に基づくものであることは、後記実施例及び比較例に示すように、凝集したけい酸カルシウム結晶塊を破砕せずに配合した場合の効果と比べ顕著な差があることから明らかである。)

以上により、本発明の方法によれば強度、耐熱性、寸法精度等多くの面で石棉繊維配合品に勝るとも劣らぬけい酸カルシウム成形体を、なんら高価・特殊な原料を使用することなく、安価且つ容易に製造することができる。

以下実施例を示して本発明を説明する。

実施例 1 (破砕けい酸カルシウム結晶の製造例)

けい石と生石灰をモル比 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ に配合し、水(固形分重量に対し約10倍)を加えて、攪拌機付きオートクレーブに入れ、200 rpmで攪拌しながら、飽和水蒸気圧16 kg/cm²のもとで6時間反応させて、ゾノトライト結晶スラリー

- ② 製品の強度及び耐熱性がすぐれている。これは、前述のように広い活性表面を持つ破砕けい酸カルシウム結晶の存在により、蒸熱処理時に石灰原料とけい酸原料との反応が促進され、且つ生成するけい酸カルシウム結晶の成長度合が安定すること、及びけい酸カルシウムからなるマトリックス部分と補強用繊維との親和性が増大して繊維の補強効果が大きくなることによるものと考えられる。

- ③ 前項において述べた理由によって、補強用繊維の使用量を減らし、あるいは蒸熱条件を温和なものとするのが可能になる。蒸熱条件が温和になれば補強用繊維の劣化が少なくなるから、これによっても繊維の補強効果は改善される。

- ④ 蒸熱処理終了後乾燥する際の成形物の収縮が少く、製品の寸法精度がよい。これはあらかじめ水熱合成された後破砕された安定なけい酸カルシウムの結晶が成形物中に均一に混入されているため、該結晶があたかも骨材のような役割をして全体の乾燥収縮を防止することによるもの

02

を得た。このスラリーを市販の家庭用ミキサーで3分間破砕し、微細なけい酸カルシウム針状結晶のスラリーを得た。

破砕処理前及び処理後のゾノトライト結晶について沈降体積を測定したところ、それぞれ100 ml及び490 mlであった。前者の電子顕微鏡写真を第1図に、また後者のそれを第2図に、それぞれ示す。

実施例 2 (破砕けい酸カルシウム結晶の製造例)

フェロシリコンダストと生石灰をモル比 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ に配合し、水(固形分重量に対し約30倍)を加え、攪拌数を200 rpm、500 rpmとし、それ以外の条件は実施例1と同様にして反応させ、ゾノトライト結晶を得た。このうち攪拌数200 rpmで得られたスラリーを市販の家庭用ミキサーで2分間処理して針状けい酸カルシウム結晶のスラリーを得た。以下実施例1と同様に結晶性状を調べた結果は表1のとおりであった。

04

表 1

オートクレーブの撹拌数 (rpm)	200	200	500
破 砕 処 理	有	無	無
沈 降 体 積 (ml)	500	150	300
結 晶 の 形 態	第4図	—	第3図

実施例3～5及び比較例1～4

実施例1で得られた破砕けい酸カルシウム結晶(I)又は実施例2で得られた破砕けい酸カルシウム結晶(II)をけい石、消石灰、耐アルカリ性ガラス質繊維等の原料と種々の比率で配合し、全固形分に対して12倍量の水を含むスラリー状混合物を調製してこれを面圧15kg/cm²で圧搾成形し、成形物を9kg/cm²の飽和水蒸気圧下で7時間蒸熱処理後、105℃の熱風で乾燥した。得られた成形体の特性を、原料組成及び成形性等の評価と共に表2に示す。

なお同様の条件で破砕けい酸カルシウム結晶を配合せずに行なった比較例1～4の結果も同じく

表2に示した。但し比較例1で用いたけい酸カルシウムI'は実施例1による破砕前のソノトライト結晶であり、比較例2で用いたけい酸カルシウムII'は実施例2による沈降体積300mlの、破砕前のソノトライト結晶である。

09

09

表 2

		実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
原料配合 (重量比)	けい酸カルシウム結晶	(I) 20	(I) 10	(II) 20	(I') 20	(II') 20	—	—
	耐アルカリガラス質繊維	4	4	4	4	4	—	4
	石 綿 織 物	—	—	—	—	—	1.6	—
	バ ル プ	—	2	—	—	—	—	—
	け い 石	3.8	4.2	3.8	3.8	3.8	4.1	4.8
	消 石 灰	3.8	4.2	3.8	3.8	3.8	4.1	4.8
	高 分 子 凝 集 剤	—	0.02	—	0.10	0.10	—	0.12
原料スラリーの成形性 ^{※1}		良	良	良	やや劣る	やや劣る	良	極めて不良
成形体 特性	密 度 (g/ml)	0.61～0.63	0.65～0.67	0.60～0.62	0.62～0.65	0.61～0.64	0.60～0.62	— ^{※5}
	曲 げ 強 さ (kg/cm ²)	8.5～9.0	8.5～9.5	8.5～9.5	3.5～6.0	4.0～6.0	7.0～8.0	—
	^{※2} 乾燥による収縮率(%)	長さ方向	1.2～1.4	1.5～1.7	1.0～1.3	1.8～2.0	1.2～1.6	—
		厚み方向	2.0～2.4	2.4～2.6	2.0～2.2	4.6～5.0	2.7～4.0	—
性	乾燥収縮率(%) ^{※3}	0.08～0.10	0.10～0.12	0.08～0.09	0.15～0.17	0.13～0.15	0.06～0.08	—
	結 晶 構 造 ^{※4}	X ₀ , T ₀	X ₀ , T ₀	X ₀ , T ₀	X ₀ , T ₀ 未反応SiO ₂	X ₀ , T ₀ 未反応SiO ₂	T ₀	T ₀ (微量) 未反応SiO ₂

09

※1：成形工程における原料スラリーの尹水性、
粉体原料の逸散、尹通面の目詰り等から総合
的に判定した。

※2：850℃・3時間の焼成。

※3：成形物の蒸熱処理後乾燥前の寸法を原寸と
し、105℃で24時間乾燥してからデシケー
ター中で冷却したときの寸法変化をコンパレ
ーターで測定した(試料寸法160×40×12
mm、振動間距離140mm)。

※4：X線回折図による。

X₀………ソノトライト

T₀………トバモライト

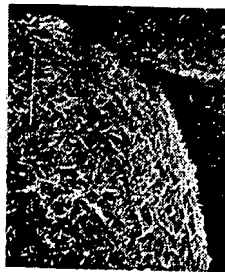
※5：反応不十分で硬化不良のため測定せず。

4. 図面の簡単な説明

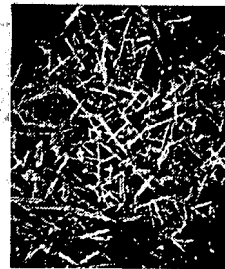
第1～4図は種々のけい酸カルシウム結晶の電
子顕微鏡写真(倍率5000倍)である。

代理人 弁理士 板 井 一 彦

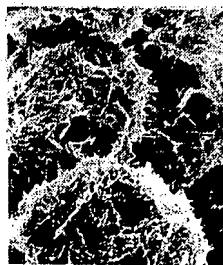
第1図



第2図



第3図



第4図

